

PATENT APPLICATION
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q73669

Takashi UDAGAWA , et al.

Appln. No.: 10/714,612

Group Art Unit: Not Yet Assigned

Confirmation No.: 3675

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: November 18, 2003



For: BORON PHOSPHIDE-BASED SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE,
PRODUCTION METHOD THEREOF AND LIGHT-EMITTING DIODE

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "A. Rosner".

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Abraham J. Rosner
Registration No. 33,276

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-333208
Japan 2002-369577
Japan 2002-370420

Date: May 12, 2004



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 1 8 日

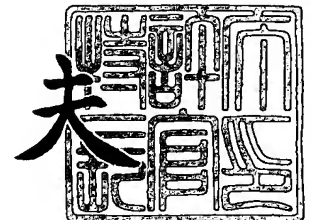
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 3 3 2 0 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 3 2 0 8]

出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 11H140364

【提出日】 平成14年11月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/18

【発明の名称】 p 形リン化硼素結晶層の製造方法、及び化合物半導体素子、並びに発光ダイオード

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社 研究開発センター内

【氏名】 宇田川 隆

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社 研究開発センター内

【氏名】 笠原 明

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704938

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 p形リン化硼素結晶層の製造方法、及び化合物半導体素子、並びに発光ダイオード

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硼素含有化合物とリン含有化合物とを気相成長領域に供給し、250℃超750℃未満の温度で、下地結晶上に硼素とリンとを含む第1の非晶質層を気相成長させる第1工程と、

硼素含有化合物とリン含有化合物とを気相成長領域に供給し、1000℃以上1200℃以下の温度で、前記第1の非晶質層上に硼素とリンとを含む第2の非晶質層を気相成長させる第2工程と、

硼素含有化合物とリン含有化合物とを気相成長領域に供給し、750℃以上1200℃以下の温度で、前記第2の非晶質層上にp形リン化硼素結晶層を気相成長させる第3工程とを有することを特徴とするp形リン化硼素結晶層の製造方法。

【請求項2】 第1及び第2工程において、2以上50以下のV/III比率で非晶質層を気相成長させることを特徴とする請求項1に記載のp形リン化硼素結晶層の製造方法。

【請求項3】 第2工程において、第1の非晶質層の気相成長時におけるV/III比率を超えるV/III比率で、第2の非晶質層を気相成長させることを特徴とする請求項2に記載のp形リン化硼素結晶層の製造方法。

【請求項4】 第3工程において、第1の非晶質層及び第2の非晶質層の気相成長時におけるV/III比率を超えるV/III比率で、p形リン化硼素結晶層を気相成長させることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載のp形リン化硼素結晶層の製造方法。

【請求項5】 第3工程において、600以上2000以下のV/III比率でp形リン化硼素結晶層を気相成長させることを特徴とする請求項4に記載のp形リン化硼素結晶層の製造方法。

【請求項6】 下地結晶がIII族窒化物半導体からなることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか1項に記載のp形リン化硼素結晶層の製造方

法。

【請求項 7】 第 3 工程において、1000℃以上1200℃以下の温度で、p 形リン化硼素結晶層を気相成長させることを特徴とする請求項 6 に記載の p 形リン化硼素結晶層の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 から請求項 7 までのいずれか 1 項に記載の p 形リン化硼素結晶層の製造方法により製造された p 形リン化硼素結晶層を備えたことを特徴とする化合物半導体素子。

【請求項 9】 下地結晶と、硼素とリンとを含む第 1 の非晶質層と、硼素とリンとを含むと共に、これら成分のうち硼素を化学量論的に富裕に含む第 2 の非晶質層と、p 形リン化硼素結晶層とを順次積層してなる積層体を有することを特徴とする化合物半導体素子。

【請求項 10】 前記第 1 の非晶質層及び前記第 2 の非晶質層の層厚がいずれも、2 nm 以上 50 nm 以下であることを特徴とする請求項 8 又は請求項 9 に記載の化合物半導体素子。

【請求項 11】 下地結晶が n 形 III 族窒化物半導体からなり、下地結晶と p 形リン化硼素結晶層による p n 接合構造を有することを特徴とする請求項 8 から請求項 10 までのいずれか 1 項に記載の化合物半導体素子。

【請求項 12】 請求項 1 から請求項 7 までのいずれか 1 項に記載の p 形リン化硼素結晶層の製造方法により製造された p 形リン化硼素結晶層を備えたことを特徴とする発光ダイオード。

【請求項 13】 下部クラッド層と、発光層と、硼素とリンとを含む第 1 の非晶質層と、硼素とリンとを含むと共に、これら成分のうち硼素を化学量論的に富裕に含む第 2 の非晶質層と、p 形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層とを順次積層してなる積層体を備えたことを特徴とする発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、p 形リン化硼素結晶層の製造方法、及び化合物半導体素子、並びに発光ダイオードに係り、特に、珪素単結晶上に限定されず、例えば、III 族窒化

物半導体からなる下地結晶上にも、低抵抗の p 形リン化硼素結晶層を安定して形成することが可能な p 形リン化硼素結晶層の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

III-V 族化合物半導体の一つとして、単量体のリン化硼素（化学式：BP）が知られている（非特許文献 1 参照）。リン化硼素は、発光をもたらす放射再結合の効率が比較的低い間接遷移型の半導体である（非特許文献 2 参照）。そのため、従来より、リン化硼素結晶層は、半導体発光素子或いは受光素子の活性層ではなく、他の機能層として利用されてきた。

例えば、n 形の伝導を呈するリン化硼素結晶層（n 形リン化硼素結晶層）は、ヘテロバイポーラトランジスタ（HBT）の n 形エミッタ（emitter）層や、pn 接合型珪素（Si）太陽電池の太陽光を透光させるための窓（window）層等として利用されている（非特許文献 3 参照）。

【0003】

ところで、単量体リン化硼素では、電子に比較して正孔（hole）の有効質量が小さいため、n 形よりも p 形の伝導層が得られ易いとされている（特許文献 1 参照）。これとは逆に、 $Al_xGa_yIn_zN$ ($0 \leq x, y, z \leq 1, x + y + z = 1$) 等の III 族窒化物半導体では、n 形伝導層がより容易に形成され、低抵抗の p 形伝導層を as-grown 状態で得るのが困難な傾向にある。従って、例えば、n 形 III 族窒化物半導体層上に、as-grown 状態で低抵抗の p 形伝導層となるリン化硼素結晶層を形成すれば、簡便に pn 接合構造が得られると想到される。

【0004】

しかしながら、以下に詳述するように、従来技術にあつては、III 族窒化物半導体層等の下地上に、低抵抗の p 形リン化硼素結晶層を安定して形成することが困難であった。

p 形の伝導を呈するリン化硼素結晶層（p 形リン化硼素結晶層）の形成方法としては、例えば、ジボラン（分子式： B_2H_6 ）とホスフィン（分子式： PH_3 ）を原料とするハイドライド気相成長（hydride VPE）法が知られて

いる（非特許文献4参照）。ハイドライド法では、気相成長領域に供給する硼素原料に対するリン原料の濃度比率、所謂V/III比率を低比率に設定すれば、p形リン化硼素結晶層が形成されるとされている（非特許文献4参照）。しかしながら、かかる技術では、V/III比率を低比率に設定する必要があるため、半導体の性質を呈しない高抵抗の B_nP ($7 \leq n \leq 10$) の如くの硼素多量体が生成されてしまい、低抵抗のp形リン化硼素結晶層を安定して得られ難いこととなっている（非特許文献4参照）。

このように従来技術にあつては、下地によらず、低抵抗のp形リン化硼素結晶層を安定して形成することが困難な傾向にある。さらに、従来技術においては、p形リン化硼素結晶層を形成する下地として利用されていたのは主に珪素（Si、シリコン）単結晶であり（非特許文献4参照）、珪素単結晶以外の下地結晶上、例えば、n形III族窒化物半導体層上に、低抵抗のp形リン化硼素結晶層を安定して形成する技術は全く報告されていない。

【0005】

【特許文献1】

特開平2-288388号公報

【非特許文献1】

ピー・ポッパー（P. POPPER）外、“Boron Phosphide, a III-V Compound of Zinc-Blende Structure”、（英国）、ネイチャー（Nature）、1957年5月25日、4569号、p. 1075

【非特許文献2】

ケイ・ジーガー（K. Seeger）著、山本 恵一外訳、「物理学叢書61、セミコンダクターの物理学（下）」、第1刷、（株）吉岡書店、1991年6月25日、p. 507

【非特許文献3】

タカオ タケナカ（Takeo Takenaka）外、“Diffusion Layers Formed in Si Substrates during the Epitaxial Growth of BP and Application to Devices”、（米国）、ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサエティ（Journal of Electrochemical Society）、1978年4月、第125巻、第4号

、 p. 633-637

【非特許文献 4】

庄野 克房著、「半導体技術（上）」、9刷、（財）東京大学出版局
、1992年6月25日、p. 76-77

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、珪素単結晶上に限定されず、例えば、III族窒化物半導体からなる下地結晶上にも、低抵抗のp形リン化硼素結晶層を安定して形成することが可能なp形リン化硼素結晶層の製造方法、及び該方法により得られたp形リン化硼素結晶層を備えた化合物半導体素子を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決するべく検討を行った結果、以下のp形リン化硼素結晶層の製造方法、及び化合物半導体素子を発明した。

【0008】

すなわち、本発明は、

(1) 硼素含有化合物とリン含有化合物とを気相成長領域に供給し、250℃超750℃未満の温度で、下地結晶上に硼素とリンとを含む第1の非晶質層を気相成長させる第1工程と、硼素含有化合物とリン含有化合物とを気相成長領域に供給し、1000℃以上1200℃以下の温度で、前記第1の非晶質層上に硼素とリンとを含む第2の非晶質層を気相成長させる第2工程と、硼素含有化合物とリン含有化合物とを気相成長領域に供給し、750℃以上1200℃以下の温度で、前記第2の非晶質層上にp形リン化硼素結晶層を気相成長させる第3工程とを有することを特徴とするp形リン化硼素結晶層の製造方法、である。

以下、本明細書では、原料の硼素含有化合物及びリン含有化合物を、各々単に「硼素原料」、「リン原料」と称することがある。

【0009】

また、本発明は、

(2) 第1及び第2工程において、2以上50以下のV/III比率で非晶質層を気相成長させることを特徴とする(1)に記載のp形リン化硼素結晶層の製造方法、

(3) 第2工程において、第1の非晶質層の気相成長時におけるV/III比率を超えるV/III比率で、第2の非晶質層を気相成長させることを特徴とする(2)に記載のp形リン化硼素結晶層の製造方法、

(4) 第3工程において、第1の非晶質層及び第2の非晶質層の気相成長時におけるV/III比率を超えるV/III比率で、p形リン化硼素結晶層を気相成長させることを特徴とする(1)から(3)までのいずれか1項に記載のp形リン化硼素結晶層の製造方法、

(5) 第3工程において、600以上2000以下のV/III比率でp形リン化硼素結晶層を気相成長させることを特徴とする(4)に記載のp形リン化硼素結晶層の製造方法、である。

【0010】

なお、本明細書において、「V/III比率」は、硼素原料中の硼素原子の濃度に対するリン原料中のリン原子の濃度の比率を意味しているものとする。

1分子中に1個の硼素原子を有する硼素原料、及び1分子中に1個のリン原子を有するリン原料を用いる場合には、V/III比率は、気相成長領域に供給される各原料の流量比率に相当する。一方、1分子中に複数個の硼素原子を有する硼素原料、及び1分子中に複数個のリン原子を有するリン原料を用いる場合には、V/III比率は、単位時間に気相成長領域に供給される各原子の濃度(例えば、mol/分で表せる)の比率により求められる。

【0011】

以上の本発明のp形リン化硼素結晶層の製造方法によれば、下地結晶の種類によらず、低抵抗のp形リン化硼素結晶層を安定して形成することができる。

本発明は特に、

(6) 下地結晶がIII族窒化物半導体からなることを特徴とする(1)から(5)までのいずれか1項に記載のp形リン化硼素結晶層の製造方法、

(7) 第3工程において、1000℃以上1200℃以下の温度で、p形リン化

硼素結晶層を気相成長させることを特徴とする（６）に記載の p 形リン化硼素結晶層の製造方法、である。

【0012】

また、本発明は、

（８）（１）から（７）までのいずれか１項に記載の p 形リン化硼素結晶層の製造方法により製造された p 形リン化硼素結晶層を備えたことを特徴とする化合物半導体素子、

（９）下地結晶と、硼素とリンとを含む第１の非晶質層と、硼素とリンとを含むと共に、これら成分のうち硼素を化学量論的に富裕に含む第２の非晶質層と、p 形リン化硼素結晶層とを順次積層してなる積層体を有することを特徴とする化合物半導体素子、

（１０）前記第１の非晶質層及び前記第２の非晶質層の層厚がいずれも、2 nm 以上 50 nm 以下であることを特徴とする（８）又は（９）に記載の化合物半導体素子、

（１１）下地結晶が n 形 III 族窒化物半導体からなり、下地結晶と p 形リン化硼素結晶層による p n 接合構造を有することを特徴とする（８）から（１０）までのいずれか１項に記載の化合物半導体素子、である。

【0013】

化合物半導体素子としては、発光ダイオード等が挙げられる。

すなわち、本発明は、

（１２）（１）から（７）までのいずれか１項に記載の p 形リン化硼素結晶層の製造方法により製造された p 形リン化硼素結晶層を備えたことを特徴とする発光ダイオード、

（１３）下部クラッド層と、発光層と、硼素とリンとを含む第１の非晶質層と、硼素とリンとを含むと共に、これら成分のうち硼素を化学量論的に富裕に含む第２の非晶質層と、p 形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層とを順次積層してなる積層体を備えたことを特徴とする発光ダイオード、である。

【0014】

なお、非晶質層の層厚は、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により実

測することができ、形成された層が非晶質か否かは、電子線回折或いはX線回折の回折像により判定することができる。また、非晶質層を構成する硼素とリンとの化学量論的な組成比率は、例えば、オージェ (Auger) 電子分光法等に基づく硼素元素とリン元素との定量分析値から求められる。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

[p形リン化硼素結晶層の製造方法]

本発明のp形リン化硼素結晶層の製造方法は、下地結晶上に硼素とリンとを含む第1の非晶質層を気相成長させる第1工程と、前記第1の非晶質層上に硼素とリンとを含む第2の非晶質層を気相成長させる第2工程と、前記第2の非晶質層上にp形リン化硼素結晶層を気相成長させる第3工程とを有して構成される。そして、本発明では、下地結晶とp形リン化硼素結晶層との間に、2層の非晶質層を介在させることが特徴的なものとなっている。

【0016】

下地結晶としては特に限定されないが、例えば、結晶基板、金属結晶膜、半導体結晶層等が挙げられる。本発明によれば、従来技術では低抵抗のp形リン化硼素結晶層を形成することができなかったIII族窒化物半導体層などの下地結晶上にも、低抵抗のp形リン化硼素結晶層を安定して形成することができる。このように本発明は下地結晶の種類や形態等によらず、低抵抗のp形リン化硼素結晶層を安定して形成することを実現したものであるが、特に下地結晶としてIII族窒化物半導体を用いる場合には、pn接合構造やp.i.n接合構造を有する化合物半導体素子を簡易に得ることができ、好適である。

【0017】

III族窒化物半導体としては、窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$, $0 \leq x, y, z \leq 1$, $x + y + z = 1$) 等が具体的に挙げられる。III族窒化物半導体層は、例えば、珪素単結晶、及び砒化ガリウム (化学式: GaAs)、リン化ガリウム (化学式: GaP)、窒化ガリウム (GaN) 等のIII-V族化合物半導体単結晶、並びにサファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶

)等の酸化物材料等を基板として、成長させることができる。

下地結晶とp形リン化硼素結晶層とでpn接合構造を構成する場合、下地結晶はn形(例えば、珪素をドーピングしたn形窒化ガリウム(GaN)等)により構成すれば良い。一方、半導体受光素子等に利用されるpin接合構造を構成する場合、下地結晶は、i形、すなわち、 π 形或いは ν 形の高抵抗構造とすれば良い(米津 宏雄著、「光通信素子光学—発光・受光素子—」、5版、平成7年5月20日、工業図書(株)、p. 317参照)。

【0018】

本発明では、下地結晶とp形リン化硼素結晶層との間に、2層の非晶質層を介在させることを述べたが、p形リン化硼素結晶層の気相成長を促進させるために、第1及び第2の非晶質層はいずれも、硼素(B)とリン(P)とを含む層から構成する。非晶質層を構成する硼素又はリンにより、成長核が提供されるからである。具体的には、第1及び第2の非晶質層は、例えば、単量体のリン化硼素(BP)、リン化硼素・ガリウム(組成式 $B_xGa_{1-x}P$ 、 $0 < x \leq 1$)、リン化硼素・インジウム(組成式 $B_xIn_{1-x}P$ 、 $0 < x \leq 1$)、リン化アルミニウム・硼素(組成式 $B_xAl_{1-x}P$ 、 $0 < x \leq 1$)等により構成する。

【0019】

第1の非晶質層と第2の非晶質層とでは、好適な成膜温度が相違する。これは両層の機能の相違によるものである。以下、各層の機能及び形成工程について詳述する。

【0020】

(第1の非晶質層を形成する工程(第1工程))

下地結晶の表面に接合して形成される第1の非晶質層は、下地結晶とp形リン化硼素結晶層との間の格子ミスマッチ(mismatch)を緩和するために設けられる層である。かかる層を形成することによって、下地結晶との密着性に優れ、且つミスフィット転位を殆ど含まないp形リン化硼素結晶層を形成することができる。

かかる機能を有する第1の非晶質層は、硼素含有化合物(硼素原料)とリン含有化合物(リン原料)とを気相成長領域に供給し、250℃超750℃未満の温

度で気相成長させることにより形成できる。第1の非晶質層の気相成長法としては、例えば、有機硼素化合物を硼素原料とし、リンの水素化合物をリン原料とする有機金属化学的気相堆積法(MOCVD)、三塩化硼素(分子式: BCl_3)を硼素原料とし、三塩化リン(分子式: PCl_3)をリン原料とするハロゲン(halogen)法、ジボラン(分子式: B_2H_6)等の硼素の水素化合物を硼素原料とし、ホスフィン(分子式: PH_3)をリン原料とするハイドライド法等が挙げられる。

第1の非晶質層を 250°C 超 750°C 未満の温度で気相成長させるには、下地結晶を気相成長領域に配置した後、下地結晶を 250°C 超 750°C 未満の温度に加熱して、第1の非晶質層を気相成長させれば良い。なお、成膜温度(下地結晶の温度)が 250°C 以下では、硼素原料及びリン原料の熱分解が十分に進行せず、硼素とリンとを含む層が成膜されない恐れがあり、 750°C 以上では、形成される層が多結晶構造或いは単結晶構造となり、非晶質層が成膜されない恐れがある。

【0021】

第1の非晶質層は、V/III比率を低比率として気相成長させると、効率良く形成できる。具体的には、上記の成膜温度で第1の非晶質層を安定して形成するには、V/III比率を2以上50以下とすることが好ましい。例えば、成膜法としてハロゲン気相成長法を採用し、原料として三臭化硼素(化学式: BBr_3)及び三塩化リン(化学式: PCl_3)を用いる場合、V/III比率は10程度とすることが好ましい。

V/III比率を2未満とすると、球状の硼素結晶体が集合した表面平坦性に欠けた層が形成される場合があり、後に形成するp形リン化硼素結晶層の表面平坦性の低下を招く恐れがある。一方、V/III比率を50超の高比率とすると、多結晶層が形成される場合があり、安定して第1の非晶質層を形成することができない恐れがある。

【0022】

本発明において、第1の非晶質層は、硼素原子とリン原子のうち、硼素原子を化学量論的に富裕に含むp形伝導層若しくは π 形伝導層とすることが好ましい。

これは以下の理由による。

後述するように、p 形リン化硼素結晶層を安定して得るために、第 2 の非晶質層は p 形伝導層であることが好ましい。そして、第 2 の非晶質層は第 1 の非晶質層の性質を受け継いで成長するため、p 形伝導層である第 2 の非晶質層を得るためには、第 1 の非晶質層を p 形伝導層若しくは π 形伝導層とすることが好ましいからである。

【0023】

第 1 の非晶質層の層厚は、2 nm 以上 50 nm 以下とすることが好ましい。

第 1 の非晶質層の層厚が 2 nm 未満では、下地結晶の被堆積面の表面を充分にかつ均等に被覆できない恐れがある。その結果、熱膨張率の差異等に因る歪を均等に緩和するに至らず、下地結晶からの p 形リン化硼素結晶層の剥離を招く恐れがある。第 1 の非晶質層の層厚が 2 nm 以上であれば、下地結晶の表面を一様に被覆することができ、かかる問題は生じない。

また、第 1 の非晶質層は、第 1 の非晶質層を形成する際の下地結晶の熱分解を抑制する表面保護層としての機能も有するが、層厚を 2 nm 以上と厚くすることにより、かかる機能が安定して発現される。これは特に、下地結晶として、V 族元素の揮散等により熱分解が生じやすい III 族窒化物半導体等を用いる場合や、第 1 の非晶質層の成膜温度を高温とする場合に重要である。なお、第 1 の非晶質層の層厚を厚くする程、下地結晶の表面保護層としての機能が効果的に発現されることは言うまでもない。

一方、層厚が 50 nm 超では、第 1 の非晶質層の内部に単結晶粒が生成されたり、多結晶層が生成される恐れがあるため、好ましくはない。

【0024】

(第 2 の非晶質層を形成する工程 (第 2 工程))

第 2 の非晶質層は、p 形リン化硼素結晶層をもたらすための被堆積層として機能する層であり、この層を形成することによって、p 形リン化硼素結晶層を容易にかつ安定して形成することができる。また、第 2 の非晶質層は、第 2 の非晶質層の気相成長時における第 1 の非晶質層の熱分解を抑制する保護層としての作用も奏する。

【0025】

第2の非晶質層は、第1の非晶質層と同様、硼素含有化合物（硼素原料）とリン含有化合物（リン原料）とを気相成長領域に供給し、気相成長させることにより形成できる。第2の非晶質層の気相成長法としては、第1の非晶質層形成時（第1工程）で採用したのと同じの気相成長法を採用しても良いし、異なる気相成長法を採用しても良いが、生産効率等の観点からは前者が好ましい。なお、異なる気相成長法を採用する場合には、例えば、ジボラン（ B_2H_6 ）／ホスフィン（ PH_3 ）／水素（ H_2 ）系ハイドライド法で第1の非晶質層を成長させた後、MOCVD気相成長法で第2の非晶質層を形成するなど、適宜組み合わせを選定すればよい。

【0026】

本発明では、第2の非晶質層を、硼素原子とリン原子のうち、硼素原子を化学量論的に富裕とする組成により構成することが好ましい。かかる第2の非晶質層を形成することによって、その上に、p形リン化硼素結晶層を安定して形成することができる。

化学量論的な組成では、硼素原子数とリン原子数の比率が1：1の時に等量であるが、例えば、リン化硼素からなる第2の非晶質層を形成する場合、硼素原子数がリン原子数に比較して、0.5～1.0%程度多くなるように成膜することが好ましい。

【0027】

第2の非晶質層の成膜温度は、1000℃以上1200℃以下とすることが好ましい。かかる温度で成膜することによって、化学量論的に硼素を富裕とする第2の非晶質層を安定して形成することができる。なお、下地結晶上には第1の非晶質層がすでに形成されているので、第1の非晶質層が表面保護層として機能し、1000℃以上の高温で第2の非晶質層を成膜しても、下地結晶の熱分解は抑制される。

【0028】

第2の非晶質層を成膜する際の好適なV/III比率は、第1の非晶質層と同様、2以上50以下であるが、第2の非晶質層の好適な成膜温度は第1の非晶質層よ

りも高温であるため、第1の非晶質層形成時（第1工程）よりも大きなV/III比率で成膜を行うことが好ましい。第1の非晶質層形成時よりも大きなV/III比率で成膜を行うには、例えば、硼素原料（III族原料）の気相成長領域への供給量を第1の非晶質層形成時と同等としつつ、リン原料（V族原料）の供給量を増加させ、より大きなV/III比率として、第2の非晶質層を成膜すれば良い。

第2の非晶質層を成膜する際に、前記範囲内でV/III比率を高く設定する程、表面平坦性に優れた第2の非晶質層を形成することができ、好適である。また、V/III比率を高く設定する程、第2の非晶質層を気相成長させる際に、第1の非晶質層を構成する硼素及びリン等の揮散を抑止する効果も得られる。

【0029】

第1の非晶質層と同じく、第2の非晶質層の好適な層厚は2 nm以上50 nm以下である。

特に、下地結晶をn形III族窒化物半導体とし、pn接合型発光部を有する化合物半導体発光素子のpn接合構造を構成するにあたっては、第1及び第2の非晶質層の層厚の合計を100 nm以下とすることが好ましい。第1、第2の非晶質層のうち少なくとも第2の非晶質層が、硼素を化学量論的に富裕に含む組成を有するため、第1、第2の非晶質層の存在による素子動作電流の発光部への流通の妨げがある程度抑制されるものの、第1、第2の非晶質層がπ形のp形層である場合などには、これらの層厚の合計を100 nm超とすると、第1、第2の非晶質層の存在による素子動作電流の発光部への流通の妨げが大きくなってしまからである。

【0030】

（p形リン化硼素結晶層を形成する工程（第3工程））

第2の非晶質層上には、第2の非晶質層の化学量論的な組成を受け継いで、第2の非晶質層と同様の化学量論的組成を有するリン化硼素結晶層を形成できる。すなわち、化学量論的に硼素を富裕に含みリンが不足した組成の第2の非晶質層上には、p形リン化硼素結晶層が容易にかつ安定して形成されることとなる。

【0031】

p形リン化硼素結晶層は、第1、第2の非晶質層と同様、硼素含有化合物（硼

素原料) とリン含有化合物 (リン原料) とを気相成長領域に供給し、気相成長させることにより形成できる。

p 形リン化硼素結晶層の成膜温度としては、750℃以上1200℃以下が好ましい。また、下地結晶の種類によっては1000℃以上1200℃以下が好ましい。下地結晶が珪素単結晶等の場合には750℃以上でも p 形リン化硼素結晶層を安定して気相成長させることができる。しかしながら、下地結晶として III 族窒化物半導体等を用いる場合には、1000℃以上の高温が必要である。なお、成膜温度が1200℃超では、 $B_{13}P_2$ 等の多量体が生成される恐れがあるため、好ましくはない。

また、この工程において、V/III比率は、第1及び第2の非晶質層の気相成長時のV/III比率を超えて大とすることが好ましく、具体的には600以上2000以下とすることが好ましい。

【0032】

化学量論的に硼素を富裕とした第2の非晶質層上には、p 形の伝導を付与する不純物 (p 形不純物) を故意に添加せずともアンドープ状態で p 形リン化硼素結晶層を形成できる。例えば、トリエチル硼素 ($(C_2H_5)_3B$) / ホスフィン (PH_3) / 水素 (H_2) 系 MOCVD 法により 1025℃ で成膜を行えば、キャリア (正孔) 濃度 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度、抵抗率 $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の低抵抗の p 形リン化硼素結晶層をアンドープで形成することができる。

このように本発明ではアンドープで p 形リン化硼素結晶層を簡易に形成することができ好適であるが、珪素 (Si) 等の p 形不純物を添加して、p 形リン化硼素結晶層を形成することも差し支えない。珪素不純物は、硼素をリンに比較して富裕に含むリン化硼素結晶層では p 形不純物として顕著に作用するため、これをドーピングすることによって低抵抗のリン化硼素結晶層を形成できる。珪素のドーピング源としては、シラン (分子式: SiH_4)、ジシラン (分子式: Si_2H_6)、四塩化珪素 (分子式: SiH_4) 等のハロゲン化珪素化合物が挙げられ、 $Si_2H_6-H_2$ 混合ガス等の混合ガスを用いることもできる。

なお、珪素不純物は、リンを富裕とするリン化硼素結晶層では n 形不純物として作用し、アクセプタ (acceptor) を電氣的に補償 (compensa

tion) するため、リンを富裕とするリン化硼素層ではこれをドーピングすることは逆効果であり、高抵抗のリン化硼素層が形成されることとなる。

【0033】

本発明の p 形リン化硼素結晶層の製造方法によれば、下地結晶上に、硼素とリンとを含む第 1 の非晶質層と、硼素とリンとを含むと共に、これら成分のうち硼素を化学量論的に富裕に含む第 2 の非晶質層とを介在させて、p 形リン化硼素結晶層を形成する構成を採用したので、珪素単結晶上に限定されず、例えば、III 族窒化物半導体からなる下地結晶上にも、低抵抗な p 形リン化硼素結晶層を安定して形成することができる。加えて、本発明によれば、p 形不純物をドーピングする必要がなく、as-grown 状態でも p 形リン化硼素結晶層を安定して形成することができ、好適である。

また、本発明により得られる p 形リン化硼素結晶層は低抵抗である他、表面状態（表面平坦性）にも優れたものとなる。さらに、積層欠陥（stacking fault）或いは双晶（twinning）を含むものの、内部にはミスフィット転位は殆ど存在しないため、高い耐圧特性を有する p 形導電層として有効に利用できるものとなる。

【0034】

本発明の p 形リン化硼素結晶層の製造方法を採用することにより、下地結晶と、硼素とリンとを含む第 1 の非晶質層と、硼素とリンとを含むと共に、これら成分のうち硼素を化学量論的に富裕に含む第 2 の非晶質層と、p 形リン化硼素結晶層とを順次積層してなる積層体を備えた化合物半導体素子を提供することができる。

特に、下地結晶として n 形 III 族窒化物半導体を用いる場合には、pn 接合構造を有する化合物半導体素子を簡易に提供することができ、好適である。本発明によれば、ローカルブレイクダウンが少なく良好な pn 接合構造を有し、整流特性等の性能に優れた化合物半導体素子を提供することができる。

【0035】

化合物半導体素子としては、発光ダイオード（LED）やレーザダイオード（LD）等の発光素子が具体的に挙げられる。例えば、単一或いは多重量子井戸構

造の発光層をなす n 形窒化アルミニウム・ガリウム ($\text{Al}_X\text{Ga}_{1-X}\text{N}$, $0 \leq X \leq 1$) からなる障壁 (b a r r i e r) 層と p 形リン化硼素結晶層からなるクラッド (c l a d) 層との p n 接合構造や、n 形窒化ガリウム・インジウム ($\text{Ga}_X\text{In}_{1-X}\text{N}$, $0 \leq X \leq 1$) と p 形リン化硼素結晶層との p n 接合構造を簡易に得ることができ、これによって整流特性に優れる発光ダイオード (LED) や電流狭窄型のレーザダイオード (LD) 等を提供することができる。特に、室温で約 3.0 eV を超える p 形リン化硼素結晶層は、LED の p 形クラッド層として好適に利用できる。

また、本発明により得られる p 形リン化硼素結晶層はミスフィット転位の密度が低いため、発光素子の他、漏洩電流を少なくすることが要求されるデバイス、例えば p n 接合型太陽電池等としても好適に利用できる。

【0036】

【実施例】

次に、本発明に係る実施例について説明する。

(実施例)

化合物半導体素子の例として、p 形リン化硼素結晶層と n 形窒化ガリウム層との p n 接合構造を有する p n 接合型 2 重異種 (d o u b l e h e t e r o) 接合構造の発光ダイオード (LED) を製造した。製造した LED の断面構造を図 1 に模式的に示す。

【0037】

基板 101 としては、リン (P) ドープ n 形 {111} - 珪素単結晶を用いた。はじめに、基板 101 の {111} 表面に、トリエチル硼素 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$) / ホスフィン (PH_3) / 水素 (H_2) 系常圧 (略大気圧) MOCVD 法により、925℃ にてアンドープの n 形リン化硼素層からなる下部クラッド層 102 を気相成長させた。下部クラッド層 102 をなす n 形リン化硼素層は、気相成長領域へ供給する原料の濃度比率、即ち、V/III 比率 ($= \text{PH}_3 / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ 比率) を約 1.3×10^3 として形成した。また、その層厚は 300 nm とし、キャリア濃度は $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とした。以上のようにして形成された下部クラッド層 102 の室温での禁止帯幅は約 3 eV であった。

【0038】

次いで、下部クラッド層102上に、トリメチルガリウム ($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$) / アンモニア (NH_3) / 水素 (H_2) 系常圧 (略大気圧) MOCVD法により、850℃にて層厚10nmの発光層103を形成した。発光層103は、インジウム (In) 組成比 ($=1-X$) を互いに異にする複数の相からなる多相 (*multi-phase*) 構造のn形窒化ガリウム・インジウム ($\text{Ga}_X\text{In}_{1-X}\text{N}$) 結晶により構成した。透過型電子顕微鏡 (TEM) を利用した元素定量分析から、形成した発光層103の平均的なインジウム組成比 ($=1-X$) は0.12 (12%) と求められた。

【0039】

気相成長領域へのトリメチルガリウムの供給を停止して発光層103の気相成長を終了させた後、アンモニア (NH_3) と水素との混合雰囲気内で基板101を450℃まで降温させた。然る後、発光層103上に、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 系常圧MOCVD法により、450℃にてアンドープのリン化硼素層からなる第1の非晶質層104を形成した。第1の非晶質層104は、硼素を化学量論的に富裕とするため、 V/III ($=\text{PH}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$) 比率を10として気相成長させた。また、その層厚は15nmとした。

気相成長領域への $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ の供給を停止して第1の非晶質層104の形成を終了させた後、引き続き、気相成長領域に PH_3 と H_2 とを流通させつつ、基板101を1025℃まで昇温させた。

【0040】

次に、第1の非晶質層104上に、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 系常圧MOCVD法により、1025℃にてアンドープのリン化硼素層からなる第2の非晶質層105を形成した。第2の非晶質層105の気相成長時の V/III 比率は15とし、第2の非晶質層105を、化学量論的に硼素をリンに対し富裕に含むp形伝導層とした。また、その層厚は10nmとした。

【0041】

第2の非晶質層105の気相成長を終了した後、気相成長領域への $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ の供給量を一定に保持しつつ、 PH_3 の供給量のみを、 V/III 比率が12

90となる様に増加させた。続いて、第2の非晶質層105上に、 $(C_2H_5)_3B/PH_3/H_2$ 系常圧MOCVD法により、1025℃にてアンドープでp形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層106を形成した。上部クラッド層106の層厚は600nmとした。1000℃超の高温下で、上記の如くV/III比率を低くして気相成長させたため、形成された上部クラッド層106は、化学量論的に硼素を富裕に含むものとなった。また、この層の通常のホール(Hall)効果法にて測定される室温でのキャリア(正孔)濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率は $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、低抵抗の上部クラッド層(p形リン化硼素結晶層)が得られた。

気相成長領域への $(C_2H_5)_3B$ の供給を停止して、上部クラッド層106の成長を終了した後、 PH_3 と H_2 との混合雰囲気中で、基板101を約600℃まで降温させた。

【0042】

以上のようにして、基板101上に、下部クラッド層102と、発光層103と、第1の非晶質層104と、第2の非晶質層105と、p形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層106とを順次積層してなる積層体200を形成した。

得られた積層体200について分析を行ったところ、第1及び第2の非晶質層104、105の制限視野電子線回折像は、何れもハローなパターンであり、これらの層が非晶質層であることが確認された。これに対して、上部クラッド層106の制限視野電子線回折像は、 $\{111\}$ -結晶層のパターンであり、上部クラッド層がp形リン化硼素結晶層であることが判明した。

また、p形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層106の明視野TEM像には、 $\langle 111 \rangle$ -結晶方位に対して平行方向に双晶或いは積層欠陥の存在が認められたものの、ミスフィット転位は殆ど視認されなかった。

さらに、電界放射型AES分析による硼素(B)とリン(P)イオンとの強度比率から、第1及び第2の非晶質層104、105、並びにp形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層106の硼素原子濃度は、リン原子濃度に対し約0.5%過剰であることが判明した。

【0043】

次に、積層体 200 を形成した基板 101 を室温近傍の温度に冷却して、気相成長領域から取り出した後、積層体 200 の表面をなす p 形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層 106 上の略中央部に、金・ベリリウム (Au99 質量%・Be1 質量%) 合金からなる平面視円形状の p 形オーミック (Ohmic) 電極 107 を配置した。また、基板 101 の裏面全面には、アルミニウム (Al)・アンチモン (Sb) 合金からなる n 形オーミック電極 108 を設けた。

以上のようにして、平面視一辺約 300 μ m の正形状の pn 接合型 DH 構造の LED を製造した。

【0044】

p 形及び n 形オーミック電極 107、108 間に順方向 (forward) に 20 mA の直流電流を通流した際の発光特性は、以下の通りであった。

- (1) 発光色：青紫
- (2) 発光中心波長：約 440 nm
- (3) 輝度 (チップ状態)：約 6 mcd
- (4) 順方向電圧：約 3.5 V

なお、p 形及び n 形オーミック電極 107、108 間に逆方向に 10 μ A の直流電流を通流した際の逆方向電圧は 10 V であった。

さらに、近視野発光像から、発光層 103 の略全面から発光がもたらされているのが確認された。これは、本実施例では上部クラッド層 106 を低抵抗の p 形リン化硼素結晶層により構成できたため、上部クラッド層 106 を介して、動作電流を発光層 103 の広範囲に拡散できたためと考えられる。また、本実施例では、III 族窒化物半導体 (窒化ガリウム・インジウム) からなる発光層上に、第 1 及び第 2 の非晶質 104、105 を介して p 形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層 106 を設ける積層構成としたため、局所的な耐圧不良 (local breakdown) の少ない整流特性に優れた LED が提供された。

【0045】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、珪素単結晶上に限定されず、例えば、III 族窒化物半導体からなる下地結晶上にも、低抵抗の p 形リン化硼素結晶層を

安定して形成することが可能な p 形リン化硼素結晶層の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、整流特性等の性能に優れた化合物半導体素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

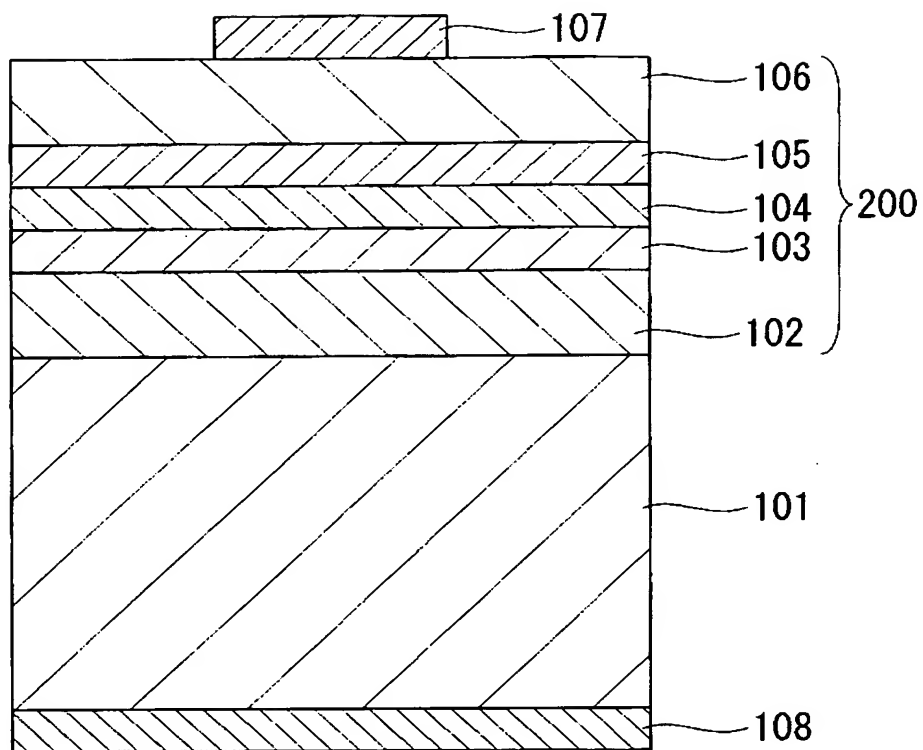
【図 1】 本発明に係る実施例において製造した p n 接合型 L E D の断面構造を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 0 1 基板
- 1 0 2 下部クラッド層
- 1 0 3 発光層
- 1 0 4 第 1 の非晶質層
- 1 0 5 第 2 の非晶質層
- 1 0 6 上部クラッド層 (p 形リン化硼素結晶層)
- 1 0 7、1 0 8 オーミック電極
- 2 0 0 積層体

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 下地の種類によらず、低抵抗の p 形リン化硼素結晶層を安定して形成することが可能な p 形リン化硼素結晶層の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の p 形リン化硼素結晶層の製造方法は、硼素含有化合物とリン含有化合物とを気相成長領域に供給し、250℃超750℃未満の温度で、下地結晶上に硼素とリンとを含む第1の非晶質層を気相成長させる第1工程と、硼素含有化合物とリン含有化合物とを気相成長領域に供給し、1000℃以上1200℃以下の温度で、前記第1の非晶質層上に硼素とリンとを含む第2の非晶質層を気相成長させる第2工程と、硼素含有化合物とリン含有化合物とを気相成長領域に供給し、750℃以上1200℃以下の温度で、前記第2の非晶質層上に p 形リン化硼素結晶層を気相成長させる第3工程とを有することを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|-------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-333208 |
| 受付番号 | 50201736120 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第五担当上席 0094 |
| 作成日 | 平成 14 年 11 月 19 日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

| | |
|----------|------------------------|
| 【識別番号】 | 000002004 |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号 |
| 【氏名又は名称】 | 昭和電工株式会社 |

【代理人】

申請人

| | |
|----------|--|
| 【識別番号】 | 100064908 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビ ル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 志賀 正武 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|--|
| 【識別番号】 | 100108578 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビ ル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 高橋 詔男 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|--|
| 【識別番号】 | 100089037 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビ ル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 渡邊 隆 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|--|
| 【識別番号】 | 100101465 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビ ル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 青山 正和 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|--|
| 【識別番号】 | 100094400 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビ ル 志賀国際特許事務所 |

次頁有

認定・付加情報 (続き)

| | |
|-----------|---------------------------------------|
| 【氏名又は名称】 | 鈴木 三義 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100107836 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 西 和哉 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100108453 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 村山 靖彦 |

次頁無

特願 2002-333208

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名

昭和電工株式会社